

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



528248

(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026790 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/58, 35/64
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011832
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 17 日 (17.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-275604 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP];
〒745-8648 山口県 周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金近 幸博

(KANECHIKA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒745-8648 山口県 周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 三木 俊克 (MIKI, Toshikatsu) [JP/JP]; 〒755-0082 山口県 宇部市東小羽山町 2 丁目 8-2 Yamaguchi (JP). 甲斐 綾子 (KAI, Ayako) [JP/JP]; 〒754-0014 山口県 吉敷郡小郡町高砂町 2-15-1204 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒105-0003 東京都 港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

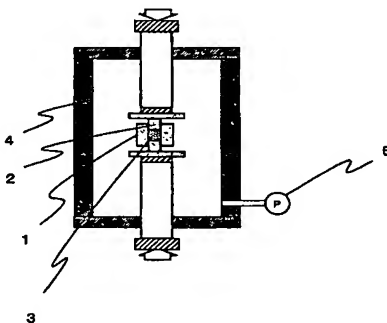
(81) 指定国 (国内): CN, DE, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALUMINUM NITRIDE SINTERED COMPACT

(54) 発明の名称: 窒化アルミニウム焼結体



(57) Abstract: An aluminum nitride sintered compact comprises grains having an average grain diameter (D_{50}) of 0.1 to 2.5 μm , has a pore area ratio of 1×10^{-7} or less, has a pore density of 0.05 pieces/ mm^2 or less with respect to pores having a diameter of 1 μm or more, and a Vickers hardness in the range of 14 to 17 GPa. The aluminum nitride sintered compact is comprised of grains having a relatively small diameter and has a markedly low pore density, and thus is excellent in strength characteristics and in the capability of being formed into a mirror surface and is useful, in particular, as a material for a circuit board having a surface on which a fine wiring pattern is formed.

(57) 要約:

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、0.1～2.5 μm の平均粒径 (D_{50}) を有する結晶粒子からなり、 1×10^{-7} 以下のポア面積比率を有し、且つ直径 1 μm 以上の大きさのポアについて 0.05 個/ mm^2 以下のポア密度を有していると共に、14～17 GPa の範囲のビッカース硬度を有している。この窒化アルミニウム焼結体は、比較的小さい結晶粒径でありながら、ポア密度が著しく少なく、強度特性及び鏡面加工性に優れ、特に微細な配線パターンが表面に形成される回路基板用の材料として有用である。

WO 2004/026790 A1

明細書

窒化アルミニウム焼結体

発明の属する分野

本発明は、新規な窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法に関する。詳しくは、比較的小さい粒径の結晶粒子よりなり、ポアが著しく少なく、特に、鏡面加工基板に適し且つ高強度を有する窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法に関する。

従来技術

窒化アルミニウム焼結体は、優れた熱伝導性を有すると共に、絶縁性を有し、しかも、毒性が無いことより、放熱機能を有する各種基板材料として実用化されている。

従来、窒化アルミニウム焼結体の製造方法として、窒化アルミニウム粉末に焼結助剤を添加して1700℃以上の高温で焼結せしめる方法（以下、抵抗加熱焼結法という）が工業的に実施されている。

上記の抵抗加熱焼結法は、焼結を長時間かけて行う方法であり、その間、焼結体を構成する窒化アルミニウムの結晶粒が成長するため、かかる方法によって得られた焼結体は、比較的大きな結晶粒径を有する。また、原料の窒化アルミニウム粉末に同伴される気体が、結晶粒の成長と共に成長し、比較的大きいポア（孔）を形成するという現象がみられる。

そのため、上記抵抗加熱焼結法によって得られた焼結体の表面を鏡面加工し、回路用基板として使用しようとした場合、結晶粒径が大きいことやポアの存在により、高精細の配線パターンの形成が困難となる。また、上記焼結体は、前記結晶粒径およびポアが要因であると推定されるが、低強度であり、強度においても改良の余地があった。

一方、セラミックス焼結体の製造方法において、得られる焼結体の結晶粒径を小さくする手法として、焼結助剤を添加した窒化アルミニウム粉末を、プラズマ

中に曝す方法が知られている（特許文献１；特開平２－１７２８６９号公報）。

上記方法では、結晶粒径の小さい焼結体を得ることが可能であると思われるが、焼結に際してプラズマガスが内部に侵入することを必須とし、また、短時間で焼結が完了するため、ガスが焼結体中に閉じ込まれ易い。この結果、特許文献１の方法では、ある程度高い焼結密度を達成できたとしてもポアが焼結体中に残存することは避けられず、該ポアの存在により、高精細の配線パターンの形成が要求される回路用基板としての使用が困難となる。しかも、この方法には、プラズマを発生させ且つ維持する大掛かりな設備を必要とするなど、その工業的实施が容易でないという問題もある。

一方、近年では、セラミック粉末を加圧しながらパルス通電を行う、いわゆる「放電プラズマ」を利用したセラミックス焼結体の製造方法が提案されている。具体的には、セラミック粉体を成形ダイに充填して加圧状態で電極間に配置し、パルス電流を通電することにより成形ダイを加熱すると共にセラミック粉体間で発生すると推定されるプラズマの作用によって成形体内でセラミック粉体の焼結を行う方法が挙げられる（特許文献２；特開２０００－１２８６４８号公報）。

放電プラズマを利用した上記の焼結方法は、簡易な設備を用いるものであり、また、昇温を成形ダイの加熱によって行うことができるために温度の制御が容易であり、将来の焼結技術として注目されている。また、この方法では、セラミック粉末が短時間で焼結温度に昇温され、焼結時の粒成長が抑制され、従来の抵抗加熱焼結法に比べて大きな機械的強度を有する焼結体を得ることが期待される。

しかしながら、上記放電プラズマを窒化アルミニウム粉体の焼結に適用した場合、前記抵抗加熱焼結法より大きさは小さいが、多くのポアが発生し易いことが判明した。即ち、特許文献２には、セラミック粉末を静水圧加圧の如き前処理により粉体を圧密化した後、パルス電流を通電し、３００～１５００℃に昇温することによってセラミック焼結体を製造する方法が開示されているが、本発明者らの確認によれば、窒化アルミニウム粉末については、その圧密化を十分行なっても、得られる焼結体中におけるポアの発生を効果的に防止することが困難である。そのため、この方法によって得られる窒化アルミニウム焼結体には、高い平滑性を有する鏡面を形成することが困難である。

発明の開示

従って、本発明の目的は、粒径の小さい結晶粒子からなり、且つ内部のポアが著しく低減され、また、高強度・高熱伝導性を有する窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、窒化アルミニウム粉体をパルス通電処理する際の到達温度を、窒化アルミニウム結晶粒の成長が著しく起こらない程度の高温に設定することにより、焼結時における粉体内部の気泡の除去率が向上し、ポア密度が著しく低減された窒化アルミニウム焼結体が見出された。更に、上記のパルス通電により焼結して得られた窒化アルミニウム焼結体は、その焼結形式と高い到達温度により硬度が著しく向上し、従来の窒化アルミニウム焼結体では達成し得なかった高い硬度を有することを見出した。

本発明によれば、 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の平均粒径 (D_{50}) を有する結晶粒子からなり、 1×10^{-7} 以下のポア面積比率を有し、且つ直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポアについて 0.05 個/ mm^2 以下のポア密度を有していると共に、 $14 \sim 17 \text{ GPa}$ の範囲のビッカース硬度を有していることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体が提供される。

本発明によれば、また、パルス通電によって窒化アルミニウム粉末を焼結することにより窒化アルミニウム焼結体を製造する方法であって、パルス通電を、窒化アルミニウム粉末を加圧しながら且つ到達温度が 1500°C を超え、 1800°C 以下となるように行うことを特徴とする製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに、上記の窒化アルミニウム焼結体を鏡面加工して得られる回路用基板が提供される。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、これを構成する結晶粒の粒径が小さく、しかも、焼結体内部には、 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きなポアが極めて少ないため、優れた鏡面加工性を有しており、鏡面加工によって平滑性に優れた鏡面を形成すること

ができる。そのため、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、特に、高繊細の回路パターンが形成される回路用基板として極めて有用であり、その工業的価値は極めて高いものである。

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、表面硬度も極めて高いという特性を有しており、上記基板材料としての用途においても、取扱いが容易で、また、他の用途として、熱伝導性が要求される摺動材料としても有用である。

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法によれば、CIPなどの圧粉体製造、或いは、粉体超微細化工程などの前工程を特に必要とせず、超微細組織で且つ焼結体の結晶粒度分布がシャープであり、ポア密度が低く、また、表面硬度の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることが可能である。

図面の説明

図1は、本発明の製造方法に使用する装置の基本的構造を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

(窒化アルミニウム焼結体)

本発明の窒化アルミニウム焼結体の特徴は、結晶粒径が小さく、しかも、 $1\mu\text{m}$ 以上の大きなポアが極めて少ない点にある。そのため、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、その表面を鏡面加工した場合、従来の窒化アルミニウム焼結体では見られない、優れた平滑性を有する「超」鏡面を実現することが可能である。

即ち、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、平均結晶粒径(D_{50})が $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ の範囲にあり、ポア面積比率が 1×10^{-7} 以下と非常に小さく(理想的には実質上ゼロである)、しかも直径 $1\mu\text{m}$ 以上の大きさのポアの密度も $0.05\text{個}/\text{mm}^2$ 以下(理想的には実質上ゼロである)と著しく小さい。

尚、本発明において、窒化アルミニウム焼結体の平均結晶粒径、ポア面積比率、直径 $1\mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度はそれぞれ下記の値を示すものである。

(1) 平均結晶粒径 (μm): D_{50}

窒化アルミニウム焼結体の任意の切断面を鏡面加工した面に見られる結晶粒の円相当径の粒径分布曲線における累積値50%径 (D_{50}) である。

(2) ポア密度 (個/ mm^2)

窒化アルミニウム焼結体の任意の切断面を鏡面加工した面における単位面積当たりのポア (孔) の個数を示す値である。

(3) ポア面積比率

窒化アルミニウム焼結体の上記鏡面加工した面において、一定の面積の視野に存在するポアの直径 ($1\mu\text{m}$ 以上である) から算出されたポアの総面積を、観察した全視野面積により除した値である。

尚、詳細な測定方法は、実施例において示す。

本発明の窒化アルミニウム焼結体において、平均結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満のものを得ようとする、原料となる窒化アルミニウム粉末の段階での酸化が著しく、その結果、得られる窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が低下する。また、平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ を超えた窒化アルミニウム焼結体は強度が低下する。

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体において、直径 $1\mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度が 0.05 個/ mm^2 を超えた場合、ポアの存在により、鏡面加工性が低下し、平滑性の高い鏡面を得ることが困難となり、更には焼結体の強度低下を招く。

更に、本発明の窒化アルミニウム焼結体において、ポア面積比率が 1×10^{-7} を超えた場合は、たとえ上記のポア密度が小さくとも、ポアの存在による鏡面加工性の低下や強度低下を招く。

従来の抵抗加熱焼結法によって得られる窒化アルミニウム焼結体は、小さい粒子径の窒化アルミニウム粉末を原料として使用したとしても粒成長が激しく、結晶粒径は、 $2.5\mu\text{m}$ を超え、場合によっては、 $5\mu\text{m}$ 以上にも達する場合がある。また、ポア密度については少ないものも存在するが、結晶粒の成長と共にポア径が大きくなり、窒化アルミニウム焼結体切断面のポア面積比率は、一般に、 5×10^{-7} 超となる。このことから理解されるように、結晶粒径が小さく且つポア

ア量が少ない本発明の窒化アルミニウム焼結体は、従来の抵抗加熱焼結法によって得ることができない。

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、従来の抵抗加熱焼結法によって得られる窒化アルミニウム焼結体に比べ、その硬度が著しく高いことも大きな特徴のひとつである。即ち、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、ビッカース硬度で $14 \sim 17 \text{ GPa}$ 、特に、 $14.5 \sim 16.5 \text{ GPa}$ の値を示す。この値は、上記従来の窒化アルミニウム焼結体のビッカース硬度の 1.4 倍の値を示す。

本発明の窒化アルミニウム焼結体において、上述したように、ポアが少なく、硬度が高い特性を示す作用機構は明らかではないが、窒化アルミニウムの結晶粒が、比較的小さい結晶粒径の範囲で適度に粒成長し、極めて緻密な構造を形成したことによるものと推定される。

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、従来の抵抗加熱焼結法により得られる窒化アルミニウム焼結体に対して結晶粒径が小さいことに起因し、強度においても高い値を示す。例えば、焼結助剤を用いての焼結により得られる本発明の窒化アルミニウム焼結体では、その曲げ強度は 500 MPa 以上に達することができる。

更に、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、熱伝導率も高く、焼結助剤を使用せずに得られたもので $50 \sim 80 \text{ W/mK}$ 、焼結助剤を用いての焼結により得られたものでは 100 W/mK 以上の熱伝導率を示す。

また、本発明においては、焼結体を形成する結晶粒は、累積値 90% 粒子径と累積値 10% 粒子径の差が $1.5 \mu\text{m}$ 以下となるような粒度分布を有していることが、鏡面加工性をさらに向上させる上で特に好ましい。後述するパルス通電を利用した本発明の製造方法では、焼結時の粒成長が起こり難いため、使用する窒化アルミニウム粉末の粒度分布をそのまま反映することができる。従って、使用する窒化アルミニウム粉末の粒度分布を上記結晶粒の粒度分布となるように調整することにより、結晶粒の粒度分布を容易に上記範囲に調整することができる。

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム単独よりなるものの他、上記でも簡単に述べたように、粉体表面の融点を低下させるために使用

される焼結助剤成分を含有していてもよい。このような焼結助剤としては、酸化イットリウム (Y_2O_3) が最も一般的であるが、その他、公知の焼結助剤も使用することができる。例えば、 CaO 、 SrO などのアルカリ土類系化合物や、 CeO_2 、 Ho_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 などの希土類系化合物を、単独或いは組み合わせて使用することができる。

更に、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、後記のパルス通電処理によって製造することにより、窒化アルミニウム粉末表面の酸化層が蒸発離散し易く、酸素濃度が低減した焼結体を得ることができる。

(窒化アルミニウム焼結体の製造)

以下、本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法について説明する。

即ち、本発明においては、窒化アルミニウム粉末を、到達温度が $1500^{\circ}C$ を超え、 $1800^{\circ}C$ 以下の温度となるように、加圧しながらパルス通電を行い、該窒化アルミニウム粉末を焼結することにより、上述した特性を有する窒化アルミニウム焼結体を製造することができる。

窒化アルミニウム粉末としては、前述した焼結体の平均結晶粒径より若干小さい平均粒子径を有するものが好適に使用される。具体的には、平均粒子径が $0.05 \sim 2 \mu m$ 、特に $0.1 \sim 1 \mu m$ の範囲にある窒化アルミニウム粉末が好適である。即ち、平均粒子径が $0.05 \mu m$ より小さい場合、粒子表面の酸化層の割合が増え、また、逆に $5 \mu m$ より大きい場合、結晶粒径が巨大化し、強度の発現が困難になると共に、ポア密度の低い焼結体を得られ難くなり、目的とする鏡面加工性に優れた窒化アルミニウム焼結体を得ることが困難となる。

また、上記窒化アルミニウム粉末は、純度97重量%以上、特に99重量%以上の高純度のものが好ましく、このような純度の高い窒化アルミニウム粉末は、市販されており容易に入手できる。

また、上記の窒化アルミニウム粉末と共に、前述した焼結助剤を混合して使用することができる。焼結助剤の使用は、後述する焼結後の熱処理による効果をより顕著に発揮させる上で好ましい。焼結助剤の使用量は、窒化アルミニウム粉末100重量部当たり、 $0.1 \sim 10$ 重量部、特に、 $1 \sim 5$ 重量部が好ましい。

本発明においては、上記窒化アルミニウム粉末（或いはA I N粉末と焼結助剤との混合粉末）を加圧しながらパルス通電を行うことにより、窒化アルミニウム粉末の焼結を行う。即ち、粉末の粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入するパルス通電を行い、火花放電により瞬時に発生する高温プラズマの高エネルギーを熱拡散・電界拡散等へ効果的に応用することで、熱平衡状態に達する前に粒子間にまず局所的なネック接合を効率良く形成し、このネック接合を安定な結合に成長させ、短時間で焼結を行うのである。このようなパルス通電法（放電プラズマ焼結法と呼ぶこともある）によれば、通常、粉体表面の融点を下げるために用いられる焼結助剤の有無に関わらず、低温～高温において結晶粒子に過大な成長を生じさせることなく、高密度で且つポアの無い焼結体を短時間でかつ高品位に得ることができる。

加圧しながらパルス通電を行うために、窒化アルミニウム粉末は、導電性カーボン製の成形ダイと、成形ダイ内に上下方向から嵌入された1対の導電性カーボン製の成形パンチとの間のダイ内空間に充填される。そして、充填した窒化アルミニウム粉末を、上記成形パンチで上下方向から加圧しつつ、成形パンチを介して直流のパルス電流の通電を開始する。

上記パルス電流の電流密度は、一般に $150 \sim 500 \text{ A/cm}^2$ 、好ましくは、 $300 \sim 400 \text{ A/cm}^2$ であり、パルスの周期は、 $30 \text{ Hz} \sim 30 \text{ kHz}$ 、好ましくは $100 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ 程度が採用される。また、非通電時間（OFF）と通電時間（ON）との比で表されるパルス比（OFF : ON）が1 : 1乃至2 : 24程度、好ましくは、1 : 6～2 : 12程度、電圧が1～10V、好ましくは、2～6Vの条件が一般的である。

また、上記パルス通電は真空、または不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、パルス電流の印加と共に、成形ダイを加熱するための電流を別途供給して補助加熱を行うことも可能である。

上記のパルス通電に際して、窒化アルミニウム粉体を加圧する圧力は、 $0.3 \sim 0.6 \text{ tf/cm}^2$ 、特に $0.35 \sim 0.45 \text{ tf/cm}^2$ であることが好ましい。かかる加圧圧力が 0.3 tf/cm^2 未満である場合、緻密化が起こり難くなり、焼結密度が上がらなくなり、同時に、ポア密度やポア面積比率の上昇を招

く傾向がある。一方、加圧圧力を 0.6 t f / cm^2 を超えた場合、焼結はし易くなるが、緻密化の効果は頭打ちとなるばかりでなく、成形ダイや成形パンチなどの焼成治具の破壊する確率が高くなる。

また、パルス通電による到達温度は、 1500°C を越え、且つ 1800°C 以下の範囲、好ましくは 1550°C 乃至 1800°C の範囲に設定することが極めて重要である。即ち、上記到達温度が 1500°C 未満の場合には、焼結過程において内在する気体の除去作用が充分働かず、後述の実施例より明らかなように、ポアが低減されず、ポア密度、ポア面積比率共に、本発明の範囲を満足しない。また、到達温度が 1800°C を超えた場合は、焼結体中の結晶粒の成長が著しく、これによる鏡面加工性の低下や強度低下を招く。

上記到達温度は、パルス通電による放電プラズマを実施する中での最高温度を指すものである。そして、かかる到達温度において、焼結が完了するまで該温度を維持するようにパルス通電或いは前記補助加熱を継続することにより、前記ポア密度、ポア面積比率の少ない窒化アルミニウム焼結体を安定して得ることができ、上記到達温度を維持する時間は、一概に限定されないが、通常、 $1 \sim 30$ 分、好ましくは、 $1 \sim 5$ 分である。かかる到達温度の調整は、パルス通電の強さ、パルス間隔、更には、補助加熱電源の強さなどを調整することによって行うことができる。

また、上記到達温度への昇温速度は $30 \sim 150^\circ\text{C / 分}$ 、好ましくは $50 \sim 100^\circ\text{C / 分}$ が適当である。かかる昇温速度が遅いと温度プロファイルが長くなってしまう。昇温速度が速すぎると十分緻密化した焼結体を得ることができない。

尚、上記製造方法において、窒化アルミニウム粉末を成形ダイ内に充填する際、得られる焼結体とダイとの焼結を防止するため、窒化アルミニウム粉末が装置と接触する界面にカーボンシートを介在させることが好ましい。

上記のようにして得られる窒化アルミニウム焼結体は、鏡面加工性に優れ、鏡面加工によって、著しく平滑な鏡面（例えば、最大表面粗さ R_{max} が $0.040 \mu\text{m}$ 以下）を形成することができ、また、優れた強度を有するものであるが、結晶粒径が小さいことに起因して、熱伝導率が若干低下する傾向にある。従って、

本発明においては、パルス通電停止後に、上記焼結工程で得られた焼結体を1550～1800℃、好ましくは、1680～1780℃の温度で熱処理することが好ましく、かかる熱処理により、窒化アルミニウム焼結体の上記特性を低下させることなく、熱伝導率を飛躍的に改良することができる。熱処理温度が1550℃未満である場合、十分な熱伝導率向上効果が得られず、また、1800℃を越えた場合、結晶粒子の粒成長が起こり焼結体の曲げ強度が低下する。

上記の熱処理により、前述した焼結体のポア密度やポア面積比率はほとんど変化せず、その鏡面加工性は低下しないが、結晶粒の粒成長が進行する。従って、かかる熱処理は、焼結体の平均結晶粒径(D_{50})が前述した範囲内とする程度で行われるべきであり、このため、熱処理時間(熱処理温度での焼結体の保持時間)は、1～15時間、特に3～10時間が好ましい。1時間未満では、十分な熱伝導率向上効果が得られず、15時間を越えると結晶粒子の粒成長が起こり、強度が低下する傾向がある。

尚、熱処理温度の維持は、パルス通電停止後に成形ダイの補助加熱などにより行われる。

また、既に述べた通り、上記熱処理による高熱伝導率化は、焼結助剤を窒化アルミニウム粉末と併用した場合に顕著となり、熱処理を短時間で完了させる場合等には、焼結助剤の使用が好適である。

図1は、本発明の方法を実施するために好適に使用される装置の基本的構造の概略図を示す。

図1に示すように、この装置は、導電性カーボン製の成形ダイ1を備え、さらに、成形ダイ1に嵌入される1対の導電性カーボン製の成形パンチ2が配設されている。この成形ダイ1内に窒化アルミニウム粉末3を充填し、充填した粉末を成形パンチ2で上下方向から加圧しつつ、成形パンチ2を介して直流のパルス電流の通電を開始して所定の温度(焼結温度)まで昇温して、焼結温度に達した後、その温度で所定時間保持することにより焼結体を形成するものである。

成形パンチ2の加圧、該成形パンチ2を介してのパルス電流の印加等は、図示されていない制御機構によって行われる。

また、上記装置は、チャンバー4内に設置され、必要に応じて、チャンバー4内を真空ポンプ5によって真空状態とすることも可能である。また、チャンバー4内を窒素等のガスで置換して焼結を行うこともできる。

成形ダイ1内に窒化アルミニウム粉末を充填するに際しては、該粉末と接触する成形ダイ1の内面および成形パンチ2の面には、カーボンシート（或いはフィルム）を敷設することが、窒化アルミニウム粉末と上記面との焼結を防止するために好ましい。

実施例

以下、本発明の方法を具体的に説明するための実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例における各種の物性の測定は次の方法により行った。

1) ポア密度の測定

焼結体の切断面を鏡面加工した後、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、1000倍の倍率で鏡面加工面を観察し、ポア（直径が $1\mu\text{m}$ 以上の空隙）の個数をカウントした。1000倍の倍率の視野で500視野以上の鏡面加工面を観察し、単位面積あたりの直径 $1\mu\text{m}$ 以上のポアの個数をポア密度とした。

2) ポア面積比率

前記と同様にしてカウントしたポアの直径から各々のポアの面積を算出し、検出されたポアの総面積を求めた。観察した全視野面積（1000倍の倍率の視野を500視野以上観察する）に対するポアの総面積の割合をポア面積比率とした。

3) 窒化アルミニウム焼結体の嵩密度の測定

アルキメデス法により測定し、相対密度を算出した。

4) 窒化アルミニウム結晶粒子径

焼結体微構造の写真から、画像解析システム（IP-1000PC、旭化成工業製）を使用して以下の方法により各粒子径を求めた。

まず、評価する任意の断面を鏡面に研磨し、窒化アルミニウム結晶粒子の粒成

長が起こらない温度である、 $1600 \sim 1650^{\circ}\text{C}$ で1時間処理した。この処理により、結晶粒界でのエッチング速度が他の部分に比べて大きいいため結晶粒界部分のみがエッチングされて、窒化アルミニウム及び粒界相結晶粒子の一つ一つが識別できる表面を得ることができる。

次いで、その表面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察し、なるべく平均的な組織であって、観察粒子200～300個が一つの視野に入るような倍率で微構造の写真を得て、観察粒子数が1000～2000個になるように複数枚の写真を用意した。微構造の写真では、窒化アルミニウム結晶粒子がグレー～黒色、粒界相結晶粒子が白色で表されるので、これらの粒子の識別は容易に行うことができる。

最後に、これらの微構造の写真の画像を、コンピューターによる画像解析システムを使って窒化アルミニウム結晶粒子の1000～2000の個々の粒子の円相当径を求めた。前記微構造の写真における粒界相結晶粒子についても、窒化アルミニウム結晶粒子と同様に、円相当径を求めた。なお、窒化アルミニウム結晶粒子や粒界相結晶粒子はほぼ等軸状であり、粒子径は円相当径であらわすことができる。また、解析の際、解析画像端部で粒子が切れている結晶粒子については評価の対象からはずした。さらに、2つ以上の粒界相結晶粒子が接触している場合、2つの結晶粒子の境界の長さがそれらの粒子の平均粒子径より大きい場合にはそれらの結晶粒子を合わせた粒子を一つの粒子として扱った。

測定した結晶粒子径の分布曲線に基づいて、10%累積値（ D_{10} ）、50%累積値（ D_{50} ）及び90%累積値（ D_{90} ）を求め、さらに、 D_{90} と D_{10} との差を算出した。

5) 表面粗さ測定（JIS B0601）

評価する焼結体の切断面を鏡面加工した後、表面粗さ形状測定機（東京精密製サーフコム478A）を用いて最大表面粗さ（ R_{max} ）を測定した。

測定条件は、カットオフ0.8、トレーシング速度0.06mm/秒、倍率50,000倍、測定長さ0.25mmであり、測定点数6点の平均値を求めた。

6) 熱伝導率の測定

理学電気（株）製の熱定数測定装置PS-7を使用して、レーザーフラッシュ法により測定した。厚み補正は検量線により行った。

7) 曲げ強度の測定

スパンを20mmとし、試験片の厚みを2mmに変更した以外は、JIS R 1601に従い、クロスヘッド速度0.5mm/分で3点曲げ試験を行った。試験片の幅は4mmで、焼結体を6mm幅に切り出し、両端を1mm研削加工して所定の幅にした。また、上下面は研削加工した表面とした。

8) ビッカース硬度

株式会社アカシ製のビッカース硬さ試験機AVK-COを使用して、荷重5kg、荷重時間15秒、室温にて測定した。

9) 窒化アルミニウム粉末の平均結晶粒径

MICROTRAC II (LEED&NORTHROP 社製)を用いて、レーザ回折法により、窒化アルミニウム粉末を水に分散させて測定した。

(実施例1)

内容積が2.4Lのナイロン製ポットに、鉄芯をナイロンで被覆した直径が15mmのナイロンポール（表面硬度100kgf/mm²以下、密度3.5g/cm³）を入れ、次いで、平均粒径が1.3μm、比表面積3.39m²/g、酸素濃度0.8wt%の窒化アルミニウム粉末を100重量部、次いで、エタノールを溶媒として40重量部を加えて湿式混合した。この時、前記ナイロンポールはポットの内容積の40%（見かけの体積）充填した。混合はポットの回転数70rpmで3時間行った。さらに得られたスラリーを乾燥して窒化アルミニウム粉末を得た。

次に、図1に示す基本構造を有する装置を使用して窒化アルミニウム粉末の焼結を行った。成形ダイ1及び成形パンチ2の構造材料としては、グラファイトを使用し、窒化アルミニウム粉末3の充填に際しては、成形パンチと粉体との癒着を防ぐため、成形パンチの押圧面には、窒化ホウ素粉末を均一に塗布したカーボンシートで被覆した。

チャンバー4内は、真空ポンプ5により真空状態（減圧状態）とした。また、

制御部（図示せず）を設け、成形ダイに設置された温度センサー（図示せず）により検出される粉体温度が予め設定された温度パターンに一致するように焼結用電源の出力を制御した。また、加圧駆動機構や真空ポンプの駆動も制御部により制御した。

加圧駆動機構の作動により成形パンチで上下方向から粉体を加圧しつつ、成形パンチを通じてパルス電流を通電し焼結温度まで昇温して、焼結温度に達した後、その温度で所定時間保持することにより焼結体を形成した。

上記印加した電流の大部分は、上部パンチ電極→上部パンチ→成形ダイ→下部パンチ→下部パンチ電極の順に流れてジュール熱を発生し、粉末を外側から加熱するのに使われ、残りの電流が粉体を流れて粉末粒子間隙に火花放電が発生し、火花放電によって発生する放電プラズマの高エネルギーが熱拡散・電解拡散などへ効果的に利用され、粉末粒子は強固に結合されるものと推定される。

上記成形パンチ2にて上下からプレス圧力 0.4 tf/cm^2 で加圧し、パルス電圧（パルス条件はON:OFF=12:2）を印加して成形ダイ、成形パンチ面を加熱し、真空中で昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ 、焼結温度（到達温度） 1600°C 、保持時間5分で焼結し、相対密度95%以上の直径30mmで厚みが3mmの焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

（実施例2）

焼結温度（到達温度）を 1780°C とすること以外は、実施例1と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

（実施例3）

プレス圧力を 0.35 tf/cm^2 とすること以外は、実施例1と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

(実施例 4)

プレス圧力を 0.55 tf/cm^2 とすること以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 5)

昇温速度を 30°C/分 とすること以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 6)

昇温速度を 140°C/分 とすること以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 7)

純度 99.99% 以上で比表面積が $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化イットリウム粉末 5 重量部を、100 重量部の窒化アルミニウム粉末に加えてスラリーを調製した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 8)

焼結助剤の添加量を 3 重量部とした以外は、実施例 7 と同様の操作を行って焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 9)

焼結温度（到達温度）を 1780°C とすること以外は、実施例 7 と同様の操作を行って焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 10)

プレス圧力を 0.35 tf/cm^2 とすること以外は、実施例 7 と同様の操作を行って焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 11)

プレス圧力を 0.55 tf/cm^2 とすること以外は、実施例 7 と同様の操作を行って焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 12)

昇温速度を 30°C/分 とすること以外は、実施例 7 と同様の操作を行って焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 13)

昇温速度を 140°C/分 とすること以外は、実施例 7 と同様の操作を行って焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

(実施例 14)

実施例 7 により得られた窒化アルミニウム焼結体を温度 1750°C 、保持時間 2 時間の条件で熱処理を行った。

その結果、得られた窒化アルミニウム焼結体は、ポア密度、ポア面積比率は殆ど同じであるが、結晶粒径が増大し、熱伝導率が 155 W/mK と向上した窒化アルミニウム焼結体となった。(得られた窒化アルミニウム焼結体の特性は表 2 に示した。)

(比較例 1)

到達温度 (焼結温度) を 1400°C としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作

を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

(比較例2)

到達温度(焼結温度)を1200℃としたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

(比較例3)

到達温度(焼結温度)を1400℃としたこと以外は、実施例7と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

(比較例4)

到達温度(焼結温度)を1200℃としたこと以外は、実施例7と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

(比較例5)

内容積が10Lのナイロン製ポットにナイロン製ボールを入れ、次いで、平均粒子径が1.5 μ m、比表面積2.6m²/g、酸素濃度0.8wt%の窒化アルミニウム粉末100重量部、焼結助剤として比表面積12.5m²/gの酸化イットリウム粉末を5重量部、表面活性剤としてヘキサグリセリンモノオレート0.5重量部、n-ブチルメタクリレート3重量部、トルエン100重量部を加えて、24時間ボールミル混合を行い、白色のスラリーを得た。こうして得られたスラリーをスプレードライヤー法により造粒し、

φ70~φ100 μ mの大きさの窒化アルミニウム顆粒を作製した。

この顆粒を用いて、成形圧力1.0t/cm²でプレス成形し、プレス体を得た。その後、空气中600℃で5時間脱脂し、次いで、窒化ホウ素製容器中で、

窒素雰囲気中 1800℃で5時間焼成し、相対密度95%以上の焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

(比較例6)

焼結助剤を添加しないこと以外は、比較例5と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

表 1

	焼結方法	焼結助剤 添加量 (parts)	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	プレス 圧力 (tf/cm ²)	昇温速度 (°C/分)
実施例1	SPS	0	1600	5	0.4	100
実施例2	SPS	0	1780	5	0.4	100
実施例3	SPS	0	1600	5	0.35	100
実施例4	SPS	0	1600	5	0.55	100
実施例5	SPS	0	1600	5	0.4	30
実施例6	SPS	0	1600	5	0.4	140
実施例7	SPS	5	1600	5	0.4	100
実施例8	SPS	3	1600	5	0.4	100
実施例9	SPS	5	1780	5	0.4	100
実施例10	SPS	5	1600	5	0.35	100
実施例11	SPS	5	1600	5	0.55	100
実施例12	SPS	5	1600	5	0.4	30
実施例13	SPS	5	1600	5	0.4	140
比較例1	SPS	0	1400	5	0.4	100
比較例2	SPS	0	1200	5	0.4	100
比較例3	SPS	5	1400	5	0.4	100
比較例4	SPS	5	1200	5	0.4	100
比較例5	加熱焼結	5	1800	300	—	10
比較例6	加熱焼結	0	1800	300	—	10

注) SPS : 放電プラズマ焼結

焼成温度 = 到達温度

表 2

	相 対 密 度 (%)	ポ ア 密 度 (個/mm ²)	ポ ア面積 比 率 $\times 10^{-7}$	平均粒径 D50 (μm)	粒度分布 (D90-D10) (μm)	表面粗さ (Rmax) (μm)	曲げ強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)	硬 度 (GPa)
実施例 1	100.0	0.010	0.10	0.75	0.71	0.033	375	57	16.2
実施例 2	100.0	0.039	0.40	1.85	1.43	0.040	360	65	15.4
実施例 3	100.0	0.016	0.15	0.75	0.72	0.035	350	58	15.6
実施例 4	100.0	0.010	0.12	0.95	0.95	0.032	370	65	16.7
実施例 5	99.8	0.031	0.29	1.50	1.42	0.031	371	69	15.5
実施例 6	99.7	0.015	0.13	0.80	0.85	0.032	360	58	16.5
実施例 7	99.3	0.009	0.40	1.02	1.03	0.036	543	110	14.5
実施例 8	99.5	0.015	0.20	0.99	1.00	0.035	520	130	15.3
実施例 9	100.0	0.015	0.15	1.50	1.05	0.038	520	130	14.1
実施例 10	99.9	0.014	0.10	1.05	1.00	0.035	520	110	14.3
実施例 11	99.9	0.009	0.10	0.90	0.70	0.030	540	120	15.1
実施例 12	100.0	0.010	0.10	1.55	1.00	0.035	520	135	14.2
実施例 13	99.6	0.015	0.15	0.90	0.75	0.030	530	115	14.8
実施例 14	100.0	0.010	0.38	1.10	1.08	0.039	535	155	14.3
比較例 1	94.1	0.330	106.6	0.70	0.71	0.050	250	45	9.8
比較例 2	79.9	—	—	—	—	—	200	20	—
比較例 3	93.5	0.380	150.5	0.73	0.78	0.080	230	40	9.5
比較例 4	75.0	—	—	—	—	—	180	15	—
比較例 5	99.3	0.100	5.20	2.79	3.50	0.123	391	176	12.0
比較例 6	99.6	0.960	99.90	5.54	7.82	0.068	336	87	11.5

注) 実施例 14 の焼結体は、実施例 7 の焼結体を熱処理して得られたものである。

上述した本発明の窒化アルミニウム焼結体は、ポアが極めて少なく、しかも、高い硬度を有しているため、これを鏡面加工して高精度のパターンを形成するための基板材料として有用である。例えば、この焼結体を鏡面加工して、表面粗さ R_{\max} が $0.040\mu\text{m}$ 以下の平滑性に極めて優れた鏡面を有する回路用基板とすることができる。また、その硬度と窒化アルミニウム焼結体が元来有する高い熱伝導率を利用して、摩擦熱を効率よく放散し得る摺動部材として有用である。

請求の範囲

(1) $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の平均粒径 (D_{50}) を有する結晶粒子からなり、 1×10^{-7} 以下のポア面積比率を有し、且つ直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポアについて 0.05 個/ mm^2 以下のポア密度を有していると共に、 $14 \sim 17 \text{ GPa}$ の範囲のビッカース硬度を有していることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

(2) 前記結晶粒子は、累積値 90% 粒子径 (D_{90}) と累積値 10% 粒子径 (D_{10}) の差が $1.5 \mu\text{m}$ 以下である粒度分布を有している請求の範囲 (1) 記載の窒化アルミニウム焼結体。

(3) パルス通電によって窒化アルミニウム粉末を焼結することにより窒化アルミニウム焼結体を製造する方法であって、パルス通電を、窒化アルミニウム粉末を加圧しながら且つ到達温度が 1500°C を超え、 1800°C 以下となるように行うことを特徴とする製造方法。

(4) 窒化アルミニウム粉末の加圧圧力が、 0.3 tf/cm^2 以上で、 0.6 tf/cm^2 未満である請求の範囲 (3) 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(5) 到達温度への昇温速度が $30 \sim 150^\circ\text{C}/\text{分}$ である請求の範囲 (3) 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(6) 窒化アルミニウム粉末の平均粒子径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求の範囲 (3) 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(7) 真空下もしくは不活性ガス雰囲気下に焼結を行う請求の範囲 (3) 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(8) パルス通電の停止後に、得られた焼結体を $1550 \sim 1800^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する請求の範囲 (3) 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(9) 窒化アルミニウム粉末には、該窒化アルミニウム粉末 100 重量部当たり $0.1 \sim 10$ 重量部の焼結助剤が配合されている請求の範囲 (3) 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(10) 請求の範囲 1 記載の窒化アルミニウム焼結体を鏡面加工してなる基板。

1 / 1

図 1

